

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-243194

⑤Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 昭和63年(1988)10月11日

C 10 G 3/00

B 01 J 23/74

C 07 C 1/04

3 2 1

A-8519-4H

Z-7918-4G

6692-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭発明の名称 炭化水素の製造方法

⑮特 願 昭62-76338

⑯出 願 昭62(1987)3月31日

⑰発 明 者 藤 田 浩 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑱発 明 者 梶 本 彦 久 寿 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑲発 明 者 柳 正 明 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑳出 願 人 新燃料油開発技術研究組合 東京都千代田区内神田1丁目4番2号

㉑代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

炭化水素の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

シリコニウムの水酸化物又は酸化物を担体とし、該担体にコバルト及びニッケルを担持した触媒の存在下で合成ガスを炭化水素に転化することを特徴とする炭化水素の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、一酸化炭素と水素との混合ガス（以下合成ガスという）から中間留分炭化水素を高収率で得る方法に関する。

## 〔従来の技術〕

我が国では今後、相対的に高い需要の伸びを示すと予定されているガソリン、灯油、軽油等の供給不足を石油以外の炭素源例えば石炭、又は、天然ガス等から製造することに関心が向けられている。特に最近になつて灯油、軽油などの中間留出油の需要が高まり、この製造に強い

関心をもたれ始めた。

石炭から炭化水素油を製造する方法としては直接法である石炭の液化、及び間接法である合成ガスを經由する製造法が知られており、前者は未だ研究開発過程にあり現状では経済性は劣る。一方後者はすでに南アフリカ SASOL 社で石炭のガス化プロセスとフィッシャー・トロプッシュプロセスを組合せた SASOL 法の実用運転がなされている。

このように石炭、天然ガス、又はアスファルト等のガソリン、灯油、軽油への直接転化が困難な炭素含有物をガス化によつて一酸化炭素と水素との混合ガスに転化することは容易にできることは公知であり、また、この混合ガスを適当な触媒の存在下で接触させることにより炭化水素混合物へ転化できることも公知である。例えば一酸化炭素と水素の混合ガスを適当な温度及び圧力下で鉄、コバルト、ニッケルなどにもとづく触媒と接触させることにより合成ガスから炭化水素混合物を製造することはフィッシャ

ー・トロブツシュ法による合成法としてよく知られている。

一方、合成ガスを一酸化炭素の還元触媒、例えばフィッシャー・トロブツシュ合成触媒として使用される金属又は銅、亜鉛、クロムなどのメタノール合成触媒となる金属と接触させ、次いで生成物を別の又は同一反応器で特定のタイプのゼオライト触媒と接触させることにより、合成ガスから炭化水素混合物を製造する方法も明らかにされている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、フィッシャー・トロブツシュ合成反応で、生成する炭化水素の分布は通常の触媒のもとでは、シュルツ・フロリイの分子量分布に従い、反応生成物はメタンからワックスに至る幅広い炭化水素混合物（パラフィン・オレフィン）と各種の含酸素化合物（アルコール、エーテル等）であり、価値のある特定沸点範囲の生成物を選択的に得ることはできない。

また一酸化炭素還元触媒と、ZSM-5のよう

な特定タイプのゼオライトを用いた触媒による炭化水素の合成反応では高オクタン価のガソリン留分は収率よく合成できるが沸点範囲の高い中間留分炭化水素（灯油、軽油留分）を選択的に製造するには適当でない。

〔発明の目的〕

本発明は、フィッシャー・トロブツシュ炭化水素の改良方法として合成ガスから中間留分炭化水素、特にジェット燃料、ディーゼル燃料として有用な留分を製造するに適した方法を提供するものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、ジルコニウムの水酸化物又は酸化物を担体とし、該担体にコバルト及びニッケルを担持した触媒の存在下で合成ガスを炭化水素に転化することを特徴とする炭化水素の製造方法である。

すなわち、本発明はジルコニウムの水酸化物又は酸化物に、コバルトとニッケルを担持した触媒をフィッシャー・トロブツシュ法触媒とし

て用いるとガソリン留分の他に炭素数11～20の範囲の炭化水素が高選択率で得られることを見出して本発明を完成したものである。

本発明において触媒用担体に用いられるジルコニウムの水酸化物又は酸化物はジルコニウムの塩化物、硝酸塩などを出発物質として、これらの水溶液にアルカリを加え、水酸化合物の沈殿を生成させたのち水洗、戸過し、乾燥あるいは焼成することにより容易に得られる。

次のようにして得られた担体にコバルト、ニッケルを担持させるには従来から用いられている含浸法が適用できる。例えばコバルト及びニッケルの硝酸塩を水に溶解させた混合水溶液に前記担体を浸漬するか、あるいは別々に溶解させた水溶液に前記担体を順次浸漬した後、乾燥、焼成することにより容易に得られる。

活性体としてのコバルト及びニッケルの担持量（酸化物表示）は、担体に対し、合計で5～50 wt%、好ましくは10～30 wt%である。

5 wt%以下では活性が低く50 wt%以上では

選択性が悪くなる。次にコバルトとニッケルの割合であるが重量比で30/70～70/30、好ましくは40/60～60/40の範囲が好ましい。この範囲を外れると選択性、活性とも低下する。

本発明の方法において原料ガスとなる合成ガスは石炭、天然ガス、石油コークス、頁岩油、タールサンド又は石油蒸留からの残渣油などの化石燃料を公知のガス化反応、例えば部分酸化反応又はスチームリフォーミング反応などにより任意に製造される。また合成ガスの前駆物質である一酸化炭素とスチームとの混合物、あるいは二酸化炭素と水素との混合物も使用することができる。更には生成物中の液状炭化水素留分を除去した未反応ガス混合物もまた原料ガスとして使用できる。

合成ガス中の水素と一酸化炭素との比率は、ガス化する炭素源により変化するが、本発明方法のためには、そのモル比率は0.2～6.0の範囲にすることが好適である。

合成ガスは触媒と150～300℃、好まし

くは200～250℃の温度5～100 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは10～50 kg/cm<sup>2</sup>の圧力、及び触媒体積当り1時間、標準温度圧力で約100～5,000の合成ガス体積のGHSV（ガス基準空塔速度）で接触反応を行うのが好ましい。

また、本発明は固定床タイプだけでなく、流動床、液相スラリータイプのリアクターで行うことができる。

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はその製法を越えないかぎり実施例に限定されるものではない。

#### 〔実施例1〕

オキシ塩化ジルコニウム（ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ）130gを冷水1Lに溶解した後60℃に加熱し、これに炭酸ナトリウム（ $Na_2CO_3$ ）43gを水500mlに溶解したアルカリ剤を攪拌しながら滴下し水酸化ジルコニウム〔 $Zr(OH)_4$ 〕の沈殿を生成させた。

この沈殿物を吸引ろ過し、ろ液中に塩素イオンが検出されなくなるまで純水で充分洗浄し

た。次いで、この沈殿物を110℃で12時間乾燥し、水酸化ジルコニウムの粉末64.5gを得た。

この粉末を乳鉢で微粉砕した後約2mm厚さに圧縮成形し10メッシュ程度に破砕し、ジルコニウムの水酸化物担体を調製した。この担体30gを硝酸コバルト及び硝酸ニッケルの混合水溶液中に浸漬し、乾燥後350℃で3時間焼成して $CoO$  10 wt%、 $NiO$  10 wt%を担持した触媒1を得た。

この触媒10gを流通式マイクロリアクター（固定床）に充てんし、転化反応に供する前に水素を用いて常圧、GHSV 1000 h<sup>-1</sup> 温度300℃で3時間予め還元処理し、引続き $H_2/CO$  モル比2の合成ガスを用いて230℃の温度、10 kg/cm<sup>2</sup>の圧力、GHSV 1000 h<sup>-1</sup>の条件で反応させ表1のような結果を得た。

表 1

CO転化率 (%)	選択率(%)		生成炭化水素の組成 (wt%)			
	HC	CO <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> ～C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> ～C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub> <sup>+</sup>
56	98	2	12	22	33	33

また、この転化反応によつて得られた油中の炭化水素組成をガスクロにより分析したところ、次のような割合であつた。

	(wt%)
C <sub>5</sub> <sup>-</sup>	2
C <sub>6</sub> ～C <sub>10</sub>	33
C <sub>11</sub> ～C <sub>15</sub>	48
C <sub>16</sub> ～C <sub>20</sub>	15
C <sub>20</sub> <sup>+</sup>	2

#### 〔実施例2〕

硝酸ジルコニウム〔 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 〕216gを水2Lに溶解した後、室温で $NH_4OH$  (14%)をpH 9まで攪拌しながら滴下し、水酸化ジルコニウムの沈殿を生成させた。

この沈殿物を吸引ろ過し、ろ液中に $NO_3^-$ イ

オン検出されなくなるまで純水で十分洗浄した。次いでこの沈殿物を110℃で12時間乾燥し、さらに500℃で5時間焼成して酸化ジルコニウムを得た。

この酸化ジルコニウムを微粉砕し、種々の組成の硝酸コバルト及び硝酸ニッケルの混合水溶液に浸漬し、蒸発乾固法により触媒2～9を調製した。

これらの触媒を流通式マイクロリアクターに充てんし反応温度を210℃とした以外は実施例1と同じ方法、条件により合成ガスの転化反応（ $H_2/CO$  モル比2）を行わせたところ、表2のような結果を得た。

またコバルト又はニッケルを各々10 wt%（酸化物表示）担持した触媒10、11を調製し同様の活性評価を行い結果を表2に併せて示した。

表 2

	活性体担持量 (wt%)	Co転化率 (%)	選択率(%)		生成炭化水素組成 (wt%)			
			HC	CO <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> ~C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> ~C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub> <sup>+</sup>
2	CoO(25), NiO(25)	15	96	4	10	18	29	43
3	CoO(5), NiO(5)	50	98	2	12	21	31	36
4	CoO(10), NiO(10)	55	99	1	12	21	33	34
5	CoO(10), NiO(15)	58	99	1	13	24	31	32
6	CoO(10), NiO(30)	60	98	2	25	22	35	18
7	CoO(15), NiO(10)	60	99	1	15	21	29	35
8	CoO(30), NiO(10)	62	98	2	28	23	34	15
9	CoO(25), NiO(25)	70	98	2	35	26	29	10
10	CoO(10)	47	98	2	14	20	35	31
11	NiO(10)	88	99	1	83	12	4	1

## 〔比較例〕

比較触媒として担体にシリカゲル（デビソン I D）を用い、実施例1と同じ方法でCoO 10 wt%、NiO 10 wt%担持した触媒を調製した。

この比較触媒を流通式マイクロリアクターで実施例1と同じ方法条件により合成ガスの転化反応を行わせたところ、表3のような結果を得た。

表 3

Co転化率 (%)	選択率(%)		生成炭化水素組成 (wt%)			
	HC	CO <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> ~C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> ~C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub> <sup>+</sup>
90	89	11	41	25	29	5

## 〔発明の効果〕

以上、実施例で示した如く、本発明におけるように、ジルコニウムの水酸化物又は酸化物にコバルト及びニッケルを担持した触媒を用いることにより合成ガスから直接中間留分炭化水素が高選択率で得られる。

第 1 頁の続き

⑦発明者	鈴木	一己	東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 1 号 三菱重工業株式会社内
⑧発明者	鈴木	隆史	埼玉県北葛飾郡幸手町権現堂 1134 番 2 コスモ石油株式会社中央研究所内

FILE 'CAPLUS' ENTERED AT 15:12:06 ON 11 SEP 2006  
USE IS SUBJECT TO THE TERMS OF YOUR STN CUSTOMER AGREEMENT.  
PLEASE SEE "HELP USAGETERMS" FOR DETAILS.  
COPYRIGHT (C) 2006 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (ACS)

Copyright of the articles to which records in this database refer is held by the publishers listed in the PUBLISHER (PB) field (available for records published or updated in Chemical Abstracts after December 26, 1996), unless otherwise indicated in the original publications. The CA Lexicon is the copyrighted intellectual property of the American Chemical Society and is provided to assist you in searching databases on STN. Any dissemination, distribution, copying, or storing of this information, without the prior written consent of CAS, is strictly prohibited.

FILE COVERS 1907 - 11 Sep 2006 VOL 145 ISS 12  
FILE LAST UPDATED: 10 Sep 2006 (20060910/ED)

Effective October 17, 2005, revised CAS Information Use Policies apply. They are available for your review at:

<http://www.cas.org/infopolicy.html>

=> s JP 63243194/pn  
L1 1 JP 63243194/PN  
(JP63243194/PN)

=> d l1 iall

L1 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2006 ACS on STN  
ACCESSION NUMBER: 1989:41819 CAPLUS  
DOCUMENT NUMBER: 110:41819  
ENTRY DATE: Entered STN: 04 Feb 1989  
TITLE: Manufacture of middle-distillate hydrocarbons from synthesis gas.  
INVENTOR(S): Fujita, Hiroshi; Kajimoto, Hikokusu; Yanagi, Masaaki; Suzuki, Kazumi; Suzuki, Takashi  
PATENT ASSIGNEE(S): New Fuel Oil Development Technology Research Assoc., Japan  
SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.  
CODEN: JKXXAF  
DOCUMENT TYPE: Patent  
LANGUAGE: Japanese  
INT. PATENT CLASSIF.:  
MAIN: C10G003-00  
SECONDARY: B01J023-74; C07C001-04  
CLASSIFICATION: 51-6 (Fossil Fuels, Derivatives, and Related Products)  
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 63243194	A2	19881011	JP 1987-76338	19870331 <--
PRIORITY APPLN. INFO.:			JP 1987-76338	19870331

PATENT CLASSIFICATION CODES:

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 63243194	ICM	C10G003-00
	ICS	B01J023-74; C07C001-04
	IPCI	C10G0003-00 [ICM,4]; B01J0023-74 [ICS,4]; C07C0001-04 [ICS,4]; C07C0001-00 [ICS,4,C*]
	IPCR	F02B0003-00 [N,C*]; F02B0003-06 [N,A]

ABSTRACT:

Synthesis gas (containing CO-H mixture) is converted to hydrocarbons (especially gasoline) in the presence of a catalyst comprising Co and Ni supported on Zr hydroxide or Zr oxide. Thus, a 2:1 (mol) H-CO mixture was fed to a fixed bed microreactor packed with pre-reduced CoO(10%)-NiO (10%)/Zr(OH)<sub>4</sub> at 230°, 10 kg/cm<sup>2</sup>, and 1000 h<sup>-1</sup> gas space velocity, resulting in the CO conversion of 56%, a product gas containing C1 12, C2-4 22, C5-10 33, and C11+ 33%, and the selectivity to C5+ hydrocarbons 98%, compared with 90, 41, 25, 29, 5, and 89%, resp. for the reaction over a CoO(10%)-NiO(10%)/SiO<sub>2</sub> catalyst.

SUPPL. TERM: synthesis gas hydrocarbon Fischer Tropsch; cobalt nickel catalyst Fischer Tropsch; zirconium oxide catalyst support Fischer

INDEX TERM: Hydrogenation catalysts  
(cobalt and nickel on zirconium oxide, for manufacture of hydrocarbons from synthesis gas)

INDEX TERM: Gasoline  
ROLE: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)  
(manufacture of, from synthesis gas conversion, by Fischer-Tropsch reaction)

INDEX TERM: Hydrogenation  
(of carbon monoxide, in Fischer-Tropsch manufacture of middle distillates)

INDEX TERM: 1314-23-4, Zirconium oxide, uses and miscellaneous  
14475-63-9, Zirconium hydroxide [Zr(OH)<sub>4</sub>]  
ROLE: CAT (Catalyst use); USES (Uses)  
(catalyst support, containing cobalt and nickel, for Fischer-Tropsch reaction)

INDEX TERM: 7440-02-0, Nickel, uses and miscellaneous  
ROLE: CAT (Catalyst use); USES (Uses)  
(catalyst, with cobalt, supported on zirconium oxide, for Fischer-Tropsch reaction)

INDEX TERM: 7440-48-4, Cobalt, uses and miscellaneous  
ROLE: CAT (Catalyst use); USES (Uses)  
(catalyst, with nickel, supported on zirconium oxide, for Fischer-Tropsch reaction)

INDEX TERM: 1333-74-0  
ROLE: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)  
(hydrogenation, of carbon monoxide, in Fischer-Tropsch manufacture of middle distillates)

INDEX TERM: 1333-74-0, Hydrogen, reactions  
ROLE: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)  
(reduction of carbon monoxide with, in Fischer-Tropsch synthesis, catalysts for)

INDEX TERM: 630-08-0, Carbon monoxide, reactions  
ROLE: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)  
(reduction of, with hydrogen, in Fischer-Tropsch reaction, catalysts for)